

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—128265

⑬ Int. Cl.³
C 04 B 35/00識別記号
1 0 8庁内整理番号
6375—4G

⑭ 公開 昭和59年(1984) 7月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ 高強度セラミツク成形体の製造法

⑯ 特 願 昭58—4472
 ⑰ 出 願 昭58(1983) 1月14日
 ⑱ 発 明 者 田中卓
 倉敷市酒津1625
 ⑲ 発 明 者 丸山均
 倉敷市西尾417—39

⑳ 発 明 者 岡谷卓司
 長岡京市梅ガ丘2の46
 ㉑ 発 明 者 梶谷浩一
 倉敷市酒津1652—1
 ㉒ 出 願 人 株式会社クラレ
 倉敷市酒津1621番地
 ㉓ 代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発明の名称

高強度セラミツク成形体の製造法

2. 特許請求の範囲

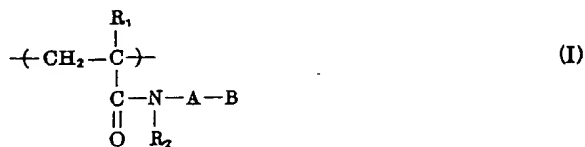
(1) セラミツク成形体を製造するに際し、バインダーとして(A)炭素数4以上の炭化水素を有する疎水性基あるいは(A)と(B)イオン性親水性基とを側鎖に有する変性ポリビニルアルコールをセラミツク粉末100重量部に対し0.1～20重量部用いることを特徴とする高強度セラミツク成形体の製造法。

(2) 炭素数4以上の炭化水素を有する疎水性基が脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、N—アルキル(メタ)アクリルアミド、α—オレフィンよりなる群より選ばれる単量体の少なくとも一種の重合単位によつて生ずる疎水性基である特許請求の範囲第1項記載の高強度セラミツク成形体の製造法。

(3) イオン性親水性基がエチレン性不飽和カルボン酸、またはその塩もしくはその低級アルキル

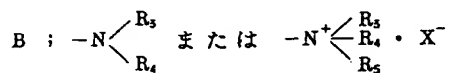
エステル、酸無水物、エチレン性不飽和スルホン酸もしくはその塩より選ばれる単量体の少なくとも一種の重合単位によつて生ずるアニオン性親水性基である特許請求の範囲第1号記載の高強度セラミツク成形体の製造法。

(4) イオン性親水性基が下記一般式(I)ⅡⅢで示される単量体の少なくとも一種の重合単位によつて生ずるカチオン性親水性基である特許請求の範囲第1項記載の高強度セラミツク成形体の製造法。



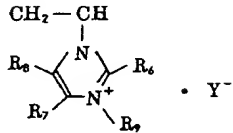
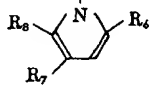
R_1, R_2 ; 水素原子または低級アルキル基。

A; B 中の N 原子とアミド基の N 原子を連結する基。



R_3, R_4, R_5 ; 水素原子または低級アルキル基

(置換基を含んでもよい。)

 X^- ; アニオン

R_6, R_7, R_8, R_9 ; 水素原子、低級アルキル基またはフェニル基。

 Y^- ; アニオン

(5) プレス成形法により成形する特許請求の範囲
第1～第4項記載のセラミック成形体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、バインダーとして変性ポリビニルアルコール(以下「ポリビニルアルコール」を「PVA」と略記する)を用いることにより、高強度、高密度、高均質性のセラミック成形体を製造する方法に関するものである。さらに詳しくは、

用いる方法が提案されている。これらの方法を用いた場合には、成形面から考えると原料不純物に由来する可塑性物質の減少あるいは粒子表面積の増大を招き、より多量の有機バインダーが必要とされている。

また、製品の大型化あるいは複雑化を成形面から考えると成形体(未焼結品)の取扱い時あるいは加工時に、より強度が強い成形体であることが必要とされる。従来技術ではこのような場合、有機バインダーの添加量を増す方法を採用している。

しかしながら、原料粉末に対する有機バインダーの添加割合を増すことは、下記の点で問題がある。

1. 脱バインダー操作における問題

成形体は焼結に先立つて脱バインダー操作を行なうが、この時有機バインダー量が多いと発熱量・発生ガス量が多くなるため、爆裂等による割れを生じるおそれがあり、脱バインダーに長時間を必要とする。

2. 不純物等の混入の問題

側鎖に(A)炭素数4以上の炭化水素よりなる疎水性基、あるいは(A)と(B)イオン性親水性基とを有する変性PVAを主たるバインダーとして、セラミック粉末100重量部に対し0.1～20重量部用いることを特徴とする高強度・高密度・高均質性のセラミック成形体の製造法に関するものである。

セラミックスは、近年その諸特性を生かして電子材料、磁性材料、光学材料、高温材料等幅広い用途に用いられている。これら種々の用途から、物性・形状等の様々な面での改良が要望されている。例えば、熱的、電気的、機械的性質等の点では、より緻密で均質な製品が望まれている。また機械部品、電気部品等の分野では、より複雑な形状の製品より大型の製品が望まれている。これらの要望の実現のために、原料セラミック粉体の面からも成形方法の面からも種々の検討がなされている。

従来、セラミックス製品の熱的・電気的・機械的・光学的諸性質を改善する方法として原料粉末の純度を上げる方法あるいは微細な粒径の粉末を

有機バインダーの多量の添加は不純物の混入あるいは成形物焼成後の炭化残渣の増大を招くことがあり、かかる場合には製品純度を低下させる。

3. 寸法精度の問題

有機バインダー量が増すと、成形体を焼成した場合の収縮率が大きくなり、寸法精度の低下を招く。

これらの問題点を解決するために、種々のバインダーが検討されているが、低添加量で高強度、高密度、高均質性の成形体を与えるバインダーは現在まで見出されていない。

本発明者らは、種々の有機物のバインダー性能を検討した結果、(A)炭素数4以上の炭化水素を有する疎水性基あるいは(A)と(B)イオン性親水性基とを有する変性PVAをバインダーとする場合水系混練物調整時セラミック粉体との混和性が良く、種々の成形法において少量の使用で高強度の成形体が見られる事を見出し、本発明を完成するに至った。本発明の方法で得られる成形体はバインダー

量が少量であるため、成形体を焼成した場合焼成による収縮率が小さく寸法精度が良い、焼成後の密度が高く品質が良い等セラミックス製品として非常に多くの優れた点を持っていることが特徴である。

本発明で用いる変性PVAの(A)疎水性基としては炭素数が4以上のいわゆる大きな脂肪族炭化水素基が有効であり、好ましい炭素数は6~20、最適には8~18である。また炭化水素としてはアルキル基が好適である。炭素数が3以下では少量の使用で高強度の成形体を得られるという効果が十分発揮されない。導入される疎水性基の量は0.1モル%から15モル%の範囲であることが望ましく0.1モル%未満では疎水基が少量であるため同様の効果が十分発揮されず、一方、15モル%を越えて導入する時は後述する親水性基の導入量にもよるが、変性PVAの水溶性が低下し、水不溶性のものとなつたり、又PVAが本来有しているところの強い造膜性などの性質が失なわれることがあるため、よい結果が得られない場合がある。

ルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、ヘプテン-1、オクテン-1、ドデセン-1などのα-オレフィン類、ラウリン酸ビニルエステル、ステアリン酸ビニルエステルなどのビニルエステル類、N-オクタール(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミドなどのN-アルキル置換(メタ)アクリルアミド類があげられるが、なかでもイソアミルビニルエーテル、平均炭素数が10の分岐状脂肪酸ビニルエステル(シエン化学製 Veo Va-10)などの分岐状炭化水素基を有する単量体が好適に用いられる。そのほかの方法として未変性PVAを後変性により疎水性基を含有せしめる方法、たとえば未変性PVAを脂肪族モノアルデヒドでアセタール化する方法などもある。

次に(A)炭素数4以上の炭化水素を有する疎水性基と(B)イオン性親水性基とをPVAの側鎖に含有せしめる方法としては、酢酸ビニルと前述の炭素数4以上の炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体とイオン性親水性基を有するエチレン性不飽

和ましい疎水性基の量は0.5~10モル%である。

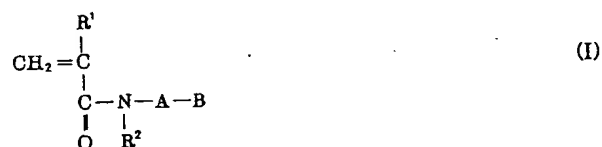
また本発明において使用される変性PVA中に導入される(B)イオン性親水性基は0モル%から15モル%の範囲であることが望ましく、疎水性基の量が少ない場合には、イオン性親水性基がなくても該変性PVAは水溶性であり問題はないが、疎水性基の量が多い場合はイオン性親水性基を含有させて水溶性とすることが必要である。ただしイオン性親水性基は15モル%を越えて導入してももはやその効果は飽和してしまい、それ以上の性能を期待することはできず、コスト面からこれ以上の導入は無意味である。好ましいイオン性親水性基の量は0.5~10モル%である。

本発明において(A)炭素数4以上の炭化水素を有する疎水性基をPVAの側鎖に含有せしめる方法としては炭素数4以上の炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとを共重合せしめてケン化する方法がまずあげられる。ここでエチレン性不飽和単量体としてはたとえばブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、ステアリル

和単量体とを共重合せしめてケン化する方法があげられる。

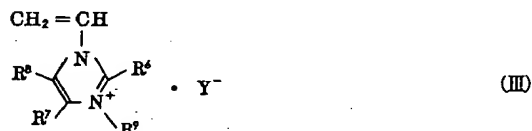
ここでイオン性親水性基を有するエチレン性不飽和単量体とはアニオン性またはカチオン性親水性基を有するエチレン性不飽和単量体を意味する。そしてアニオン性親水性基を有するエチレン性不飽和単量体としてはたとえばクロトン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、アクリル酸メチル、無水マレイン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸またはその塩、もしくはその低級アルキルエステル、酸無水物、あるいはビニルスルホン酸、アリルスルホン酸塩、N-(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸塩などのエチレン性不飽和スルホン酸もしくはその塩があげられる。

またカチオン性親水性基を有するエチレン性不飽和単量体としては下記一般式(I)(II)(III)で表わされるエチレン性不飽和単量体があげられる。



ただし、 R^1 ：水素原子または低級アルキル基。

A；B中の窒素原子とアミド基の窒素原子を連結する基。



R^4, R^7, R^8, R^9 ；水素原子或いは低級アルキル基
またはフェニル基。

Y^- ；アニオン

具体的にはN-(1,1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、トリメチル-3-(1-アクリルアミド-1,1-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1,1-ジ

メチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、トリメチル-3-(1-アクリルアミド-3-ジエチルアミノプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1-メチル-1,3-ジフェニル-3-ジエチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、トリメチル-3-(1-アクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、ジメチルアクリルアミドプロピル-4-トリメチルアンモニウムブチル-2-アンモニウムクロライド-2-(アクリルアミドメトキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタアクリルアミド、トリメチル-3-(1-メタアクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、1-ビニル-2-エチルイミダゾール、1-ビニル-2-フェニルイミダゾール、1-ビニル-2,3-ジメチルイミダゾール、1-ビニル-2,4,5-トリメチルイミダゾールおよびこれらイミダゾールの四級化塩があ

げられる。

なおイオン性親水性基をPVAの側鎖に含有せしめるその他の方法としては、後変性により含有せしめる方法、たとえばPVAに硫酸、クロルスルホン酸などを反応させてエステル化する方法などもあげられる。

その他疎水性基およびイオン性親水性基をPVAの側鎖に含有せしめる方法としては、両者をともに後変性により含有せしめる方法、あるいは酢酸ビニルとイオン性親水性基を有するエチレン性不飽和単量体との共重合体ケン化物に疎水性基を後変性により含有せしめる方法などがあげられる。

本発明において使用される変性PVAのけん化度については特に制限はなく、水溶性の範囲であればよい。重合度は通常100～3000の範囲が適当である。

本発明の変性PVAがバインダーとして適用された場合、そのバインダー特性が発揮される成形方法としてはプレス成形、押し出し成形、テープ成形、泥漿鋳込成形等の、水系混練物を成形工程と

して持つ成形方法があげられる。ここで言う水系混練物とは、原料粉末と、水とバインダーからなり、必要に応じて解膠剤・可塑剤・滑剤等が添加された系である。また、変性PVAの溶解に問題とされない程度の有機溶媒が存在してもよい。

特に、水系混練物を適当な粒径の顆粒状に乾燥させ、これを適当な型材に供給し、加圧して成形するプレス成形においては、顆粒の潰れ易さ・圧力の伝達性が非常に問題になるが、本発明の変性PVAはそれ自体潤滑性があるためか、プレス成形には非常に効果が大きい。

本発明において使用される変性PVAを粉体に使用する場合、粉体の種類、成形方法、成形物の形状等により、その適当な添加量は異なるが、粉体100重量部に対し0.1～20重量部好ましくは0.2～15重量部の範囲で使用することで効果を発揮する。

本発明は上記変性PVAをバインダーとして用いることに特徴があるが、解膠剤・潤滑剤等と併用してもよい。また、他のバインダーと併用しても

問題ない。ここで言う解膠剤とは通常用いられる解膠剤で、例えば無機解膠剤としては、磷酸ソーダ、苛性ソーダ、クエン酸ソーダ、リノール酸ソーダ等、有機物解膠剤としては、アミン類、ピリジン、ピペリジン、ポリアクリル酸の金属塩あるいはアンモニウム塩、ポリオキシエチレンノニルフェーラルエーテル等である。一方、可塑剤としては例えばグリコール類、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリオール類等が使用される。また滑剤としては通常用いられるもので、例えばみつろう、木ろう等天然ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、低分子ポリエチレン及びその誘導体等合成ワックス、ステアリン酸、ラウリン酸等脂肪酸、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等脂肪酸の金属塩、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等脂肪酸アミド、ポリエチレングリコール等でこれらが水系分散体になつていても良い。本発明で用いられる変性PVAと併用して用いられるバインダーは何ら限定されない。例えば澱粉類、糖類およ

単元素でもあるいは複数の元素から成り立つていてもよく、さらに酸化物または非酸化物の特性を改良するために加えられる添加物を含む系についても本発明に使用することができる。

具体的にはLi、K、Be、Mg、B、Al、Si、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Ga、In、ランタニド、アクチニド、Ti、Zr、Hf、Bi、V、Nb、Ta、W、Mn、Fe、Co、Ni等の酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、硫化物等があげられる。また通常複酸化物と称せられる複数の金属元素を含む酸化物粉末の具体的なものを結晶構造から分類すると、ペロブスカイト型構造をとるものとして NaNbO_3 、 SrZrO_3 、 PbZrO_3 、 SrTiO_3 、 BaZrO_3 、 PbTiO_3 、 BaTiO_3 等が、スピネル型構造をとるものとして MgAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 、 CoAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 、 MgFe_2O_4 等がイルメナイト型構造をとるものとしては MgTiO_3 、 MnTiO_3 、 FeTiO_3 等がガーネット型構造をとるものとしては $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等があげられる。

本発明に用いられる変性PVAは上記セラミック粉末の粒径および形状によらず有効であるが、粉

びそれらの誘導体、ゴム類、可溶性蛋白質類、セルロース誘導体、合成水溶性高分子としてPVA、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸アミド、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのエステル化物の単独あるいは共重合体等、水系分散体としてエチレン、プロピレン等のオレフィン、ブタジエン、イソブレン等のジオレフィン、酢酸ビニル等ビニルエステル、ラウリルビニルエーテル等ビニルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのエステル、ステレン等単量体の一種または二種以上からなるポリマーの水系分散体等を用いることができる。

本発明の変性PVAが適用されるセラミック粉末としては、セラミック製造に使用されうる金属または非金属の酸化物または非酸化物の粉末があげられる。またこれらの粉末の組成は単一組成、化合物の状態のものを単^体または混合して使用してもさしつかえない。なお金属の酸化物または非酸化物の構成元素はカチオンまたはアニオンともに、

末が微細になるにつれて造粒上の問題が重要となることから特に 20μ 以下の平均粒子径を有する粉体に対してその有効性がより一層発揮される。

これらのセラミック粉末のうち、酸化物粉末とりわけ電子材料、磁性材料、光学材料、高温材料等を製造するための金属酸化物粉末に対して本発明で用いられる変性PVAが好適に使用される。

このようにして得られる本発明の成形物を通常の条件で焼成することにより強度などの優れた磁器が得られる。

以下に本発明を実施例、比較例によりより詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。なお、実施例中の部は特に表示しない限り重量部を示す。

以下余白

実施例 1

変性 PVA(A) の製造

酢酸ビニル 770 部、メチルアルコール 1370 部、ラウリルビニルエーテル 25.1 部を重合缶に仕込んで常法により重合し、未反応の酢酸ビニルを追出し、ついで苛性ソーダを触媒としてケン化した。

得られた PVA をピリジン媒体中でクロルスルホン酸を反応させたのち中和して変性 PVA(A) を得た。分析結果より該変性 PVA はラウリルエーテル基を 0.9 モル％含有し、スルホン酸エステル基を 1.0 モル％含有し、ケン化度 99.1 モル％、20℃における 4% 水溶液粘度が 10 センチポイズであった。

プレス成型

アルミナ粉末 (99.8% 純度) 100 部、水 100 部に、ポリアクリル酸アンモニウム塩を解こう剤として 0.3 部加えて 90 時間ボールミルで粉碎した後、変性 PVA(A) 水溶液を固形分で 2 部、ステアリン酸エマルジョン 1.5 部、グリセリン 1 部を粉体と均一混合した。このスラリーを噴霧乾燥に

酢酸ビニル 2100 部、平均炭素数が 10 の分岐状脂肪酸ビニルエステル (シエル化学製、VeoVa-10) 55 部、メチルアルコール 3600 部、アリルスルホン酸ナトリウム 58 部を用い常法により重合し、未反応の酢酸ビニルを追出し、得られた重合体溶液を常法により苛性ソーダを触媒としてケン化した。得られた変性 PVA(B) は炭化水素基 (パーサチック酸エステル部) を 1.2 モル％、スルホン酸基を 2.0 モル％含み、ケン化度 97.8 モル％、20℃における 4% 水溶液粘度が 7 センチポイズの変性 PVA であった。

(プレス成型)

アルミナ (99.8% 純度) 100 部、水 50 部、ポリアクリル酸アンモニウム塩解こう剤 0.3 部、をボールミルで 90 時間粉碎した後、変性 PVA(B) 水溶液を固形分で 2 部添加し粉体と均一に混合した。このスラリーから顆粒 (粒径 $100 \pm 20 \mu$) を調整し、巾 20 mm 長さ 100 mm 厚さ 10 mm の直方体を金型で加圧 (1.2 ton/cm²) して成形した。評価結果を表 1 に示す。

より造粒を行なった。得られた造粒品 (顆粒) は流動性が良好で、真球に近い球体であった。この顆粒を用いて静水圧プレスによつて内径 15 mm 長さ 500 mm 肉厚 5 mm の円筒状の成形体を得た。この時、成型用型材への付着は起らず、離型は容易であった。得られた成形体の表面を顕微鏡観察したところ、顆粒は十分つぶれていた。成形体の強度を曲げ試験で評価したところ、後述する比較例 1 の未変性 PVA をバインダーとした場合よりも非常に強度が強かった。またこの成形体の切削加工、ドリル加工も容易であった。

比較例 1

実施例 1 の変性 PVA(A) の代りに未変性 PVA (クラレポバール 217) を用いる以外は、実施例 1 と同様にして行なった。前述したように実施例 1 の変性 PVA(A) を用いたものに較べてはるかに強度は弱かった。また成形体の切削加工、ドリル加工は困難であった。

実施例 2

変性 PVA(B) の製造

比較例 2

実施例 2 のバインダーの代りに未変性 PVA (クラレポバール 205) メチルセルロース、酢酸ビニルエマルジョンを用いて、それぞれ成形した。評価結果を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 2 の変性 PVA の製造法に準じて各種の変性 PVA (C) (K) を作成し、バインダーに供した。成形は実施例 2 と同様に行なった。評価結果を表 1 にまとめて示す。

以下余白

表 1 バインダーと成形性・成形体物性

	試料 番号	バインダー	変 性 PVA				成 形 性		成形体強度 [*] (タフネス)	加工性 ^{**}
			疎水性基導入単量体	親 水 性 基 導 入 単 量 体	疎水性基量	親水性基量	離型性	均質性		
実施例 2	3	変 性 PVA (B)	Veova - 10	アリルスルホン酸ナトリウム	1.2 モル%	2.0 モル%	○	○	5.0	○
実施例 3	4	" (C)	Veova - 10	イタコン酸	0.7	0	○	○	1.1	△
	5	" (D)	"	"	1.0	1.0	○	○	1.5	○
	6	" (E)	"	"	3.0	1.0	○	○	3.9	○
	7	" (F)	"	"	4.0	3.0	○	○	8.5	○
	8	" (G)	"	"	4.0	6.0	○	○	6.0	○
	9	" (H)	ヘブテン	無水マレイン酸	2.0	1.0	○	○	1.3	○
	10	" (I)	ステアシルビニルエーテル	"	1.2	1.0	○	○	2.1	○
	11	" (J)	Veova - 10	トリメチル-3-(1-メタクリルアミド- プロピル) アンモニウムクロリド	2.0	1.0	○	○	2.3	○
	12	" (K)	オクチルアクリルアミド	無水マレイン酸	3.0	1.0	○	○	2.8	○
比較例 2	13	PVA - 205	_____	_____	_____	_____	○	×	1.0	△
	14	メチルセルロース	_____	_____	_____	_____	△	×	1.0	△
	15	酢酸ビニルエマルジョン	_____	_____	_____	_____	△	×	0.3	×

* 成形体強度は三点曲げ試験にて行ない、成形体が折れるに必要なエネルギー(タフネス)をs-sカーブから求め、PVA-205をバインダーとした時の成形体のタフネスを1.0として相対値で求めた。

** 加工性はナイフによるカッティング、ドリルによる孔開けを行ない、その難易度を評価した。○:容易に加工できる。
△:加工が困難である。×:加工が非常に難しい。

手続補正書(自発)

昭和59年4月2日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

特願昭58-4472号

2. 発明の名称

高強度セラミック成形体の製造法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

倉敷市酒津1621番地

(108) 株式会社 クラレ

代表取締役 上野 他一

4. 代理人

倉敷市酒津青江山2045の1

株式会社 クラレ 内

電話 倉敷 0864 (25) 9325 (直通)

(6747) 井原士 本多 堅

(東京連絡先)

株式会社クラレ特許部

電話 東京 03 (277) 3182

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

(2) 明細書第4頁第14行の「状の製品より大型の製品」を「状の製品およびより大型の製品」と補正する。

(3) 同第9頁第9～10行の「平均炭素数が10の分岐状脂肪酸ビニルエステル(シエン化学製 Veova-10)」を「分岐状脂肪酸ビニルエステル(たとえばシエン化学製の「Veova-10」)」と補正する。

(4) 同第11頁第1行の「R¹;」を「R¹, R²;」と補正する。(5) 同第11頁の第4行の「N<^{R³}/_{R⁴}」を「-N<^{R³}/_{R⁴}」と補正する。

(6) 同第11頁下から第4行～第13頁第1行の「具体的には……あげられる。」を次のとおり補正する。

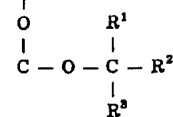
「具体的にはN-(1,1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、トリメチル-3-(1-アクリルアミド-1,1-ジ

メチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1,1-ジメチル-3-ジメチルアミノブチル)アクリルアミド、トリメチル-3-(1-アクリルアミド-1,1-ジエチルアミノブチル)アンモニウムクロライド、N-(1-メチル-1,3-ジフェニル-3-ジエチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、トリメチル-3-(1-アクリルアミドプロピルアンモニウムクロライド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタアクリルアミド、トリメチル-3-(1-メタアクリル-アミドプロピル)アンモニウムクロライド、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、1-ビニル-2-エチルイミダゾール、1-ビニル-2-フェニルイミダゾール、1-ビニル-2,4-ジメチルイミダゾール、1-ビニル-2,4,5-トリメチルイミダゾールおよびこれらイミダゾールの四級化塩があげられる。」

(7) 同第21頁第1～第3行の「平均炭素数が…

……55部」を「分岐状脂肪酸ビニルエステル (シエル化学製の「VeoVa-10」);

構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}$ で示されるもの



(ただし R^1, R^2 および R^3 はいずれもアルキル基を示し、 R^1, R^2 および R^3 中の炭素数の合計量は8個である。) 55部」と補正する。

特許請求の範囲

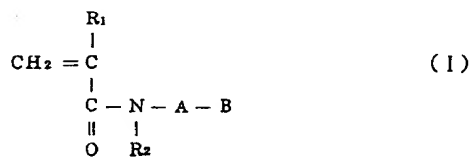
(1) セラミック成形体を製造するに際し、バインダーとして(A)炭素数4以上の炭化水素を有する疎水性基あるいは(A)と(B)イオン性親水性基とを側鎖に有する変性ポリビニルアルコールをセラミック粉末100重量部に対し0.1～20重量部用いることを特徴とする高強度セラミック成形体の製造法。

(2) 炭素数4以上の炭化水素を有する疎水性基が脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、N-アルキル(メタ)アクリルアミド、α-オレフィンよりなる群より選ばれる単量体の少なくとも一種の重合単位によつて生ずる疎水性基である特許請求の範囲第1項記載の高強度セラミック成形体の製造法。

(3) イオン性親水性基がエチレン性不飽和カルボン酸、またはその塩もしくはその低級アルキルエステル、酸無水物、エチレン性不飽和スルホン酸もしくはその塩より選ばれる単量体の少なくとも一種の重合単位によつて生ずるアニオン

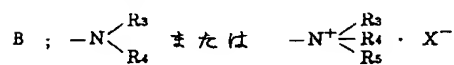
性親水性基である特許請求の範囲第1項記載の高強度セラミック成形体の製造法。

(4) イオン性親水性基が下記一般式(I)(II)で示される単量体の少なくとも一種の重合単位によつて生ずるカチオン性親水性基である特許請求の範囲第1項記載の高強度セラミック成形体の製造法。



R_1, R_2 ; 水素原子または低級アルキル基。

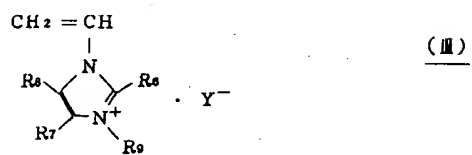
A; B中のN原子とアミド基のN原子を連結する基。



$\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$; 水素原子または低級アルキル基

(置換基を含んでもよい)

X^- ; アニオン



R₆, R₇, R₈, R₉ ; 水素原子、低級アルキル基またはフェニル基。

Y⁻ ; アニオン

- (5) プレス成形法により成形する特許請求の範囲
第1～第4項記載の高強度セラミック成形体の製造法。